

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000174

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0400898
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 01 April 2005 (01.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

21 FEV. 2005



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 JAN. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planché', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 210502

REMISE DES PIÈCES
DATE **30 JAN 2004**
LIEU **75 INPI PARIS 34 SP**
N° D'ENREGISTREMENT **0400898**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE **30 JAN. 2004**
PAR L'INPI

Réservé à l'INPI

☒ NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

CABINET BEAU DE LOMENIE
158, rue de l'Université
75340 PARIS CEDEX 07

Vos références pour ce dossier

(facultatif) 1H257420/16.CHB

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes :

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Nanopoudre céramique apte au frittage et son procédé de synthèse

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☒ Personne morale☐ Personne physiqueNom
ou dénomination sociale

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Etablissement public de caractère scientifique,
technique et industrielDomicile
ou
siège

Rue

31-33, rue de la Fédération

Code postal et ville

7 50 1 5 PARIS

Pays

FRANCE

Nationalité

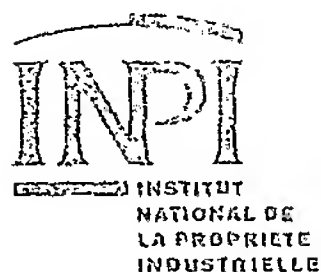
Française

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 30 JAN 2004 LIEU 75 INPI PARIS 34 SP N° D'ENREGISTREMENT 0400898 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 1H257420/16. CHB DB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		CABINET BEAU DE LOMENIE 158, rue de l'Université 75 340 PARIS CEDEX 07 FRANCE 01.44.18.89.00 01.44.18.04.23
7 INVENTEUR (S) Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE Établissement immédiat ou établissement différé		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) <input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences <input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Didier INTES CPI n° 98.0505		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. ROCHET

L'invention concerne un procédé de synthèse d'une nanopoudre multiéléments directement apte au frittage. L'invention concerne également une nanopoudre multiéléments et un procédé de fabrication d'une céramique composite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ dans lequel on utilise la nanopoudre multiéléments précitée.

Les céramiques composites structurales $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ présentent des propriétés telles qu'une résistance élevée à la rupture, une résistance aux hautes températures et une faible densité, qui les rendent particulièrement intéressantes pour des applications mettant en jeu des contraintes thermiques et mécaniques, par exemple dans l'industrie aéronautique ou automobile.

Ces céramiques $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ont cependant vu leur développement freiné par leur grande difficulté de mise en forme. En effet, une telle mise en forme nécessite une étape de frittage, suivie généralement d'une étape d'usinage qui s'avère être longue, délicate et coûteuse en raison de la dureté de ces céramiques.

Le frittage se définit communément comme un traitement à haute température donnant une cohésion mécanique au produit fritté : les particules de produit se rapprochent et se soudent, le produit se densifie avec diminution de la porosité et retrait linéaire.

Dans la pratique, le frittage d'une céramique consiste essentiellement en un traitement thermique par chauffage de la poudre de céramique en présence ou non d'ajouts de frittage, accompagné ou non d'un pressage de ladite poudre.

Les ajouts de frittage permettent l'apparition d'une phase liquide en surface des grains de poudre, conduisant à la densification de la céramique

Dans le cas des céramiques composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, il est connu d'utiliser une nanopoudre de céramique contenant du Silicium (Si), du Carbone (C) et de l'azote (N), notée nanopoudre Si/C/N, de réaliser une barbotine pour mélanger cette nanopoudre avec des ajouts de frittage nanométriques ou non, généralement Al_2O_3 et Y_2O_3 , de sécher cette barbotine et de procéder finalement au frittage. L'étape de mélange de la nanopoudre avec les ajouts

de frittage est cependant toujours délicate et la répartition des ajouts n'est jamais homogène. Or, cette mauvaise répartition peut être à l'origine de défauts dans la céramique finale, qui dégradent ses propriétés.

Pour éliminer cette étape de mélange critique, une solution est
5 d'incorporer les éléments d'ajouts de frittage directement lors du processus de
synthèse de la poudre. Pour ce faire, on réalise un mélange liquide contenant
les éléments Si, C et N, avec des précurseurs métalliques comprenant les
éléments d'ajout de frittage, par exemple l'aluminium (Al), l'oxygène (O) et
l'yttrium (Y). Un aérosol contenant tous les éléments précités est alors généré
10 à partir de ce mélange liquide. Cet aérosol, mélangé à un gaz, est ensuite
envoyé au travers d'un faisceau laser et on récupère une nanopoudre
multiéléments Si/C/N/Al/Y/O produite lors de l'interaction entre le laser et le
mélange. Pour designer cette dernière étape, on parle de pyrolyse laser.

Ainsi, il est connu de synthétiser des nanopoudres Si/C/N/Al/O à partir
15 de mélange liquide d'hexaméthylidisilazane $\text{Si}_2\text{C}_6\text{NH}_{19}$, noté ci-après HMDS,
d'isopropanol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, d'isopropoxyde d'aluminium $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$, ainsi que des
nanopoudres Si/C/N/Al/Y/O à partir de mélange liquide d'HMDS, d'isopropanol,
d'isopropoxyde d'aluminium, et d'isopropoxyde d'yttrium $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Y}$. Ces
mélanges liquides sont pulvérisés au moyen d'un générateur d'aérosol et
20 injectés dans un réacteur, où ils subissent une pyrolyse laser. On notera que
l'HMDS réagissant lentement avec l'isopropanol, il est nécessaire de soumettre
rapidement le mélange à un traitement, une fois qu'il est réalisé.

Dans ce procédé de synthèse connu, malgré l'inconvénient précité, la
présence de l'isopropanol est considérée comme indispensable car on estime
25 que l'isopropanol favorise la solubilité des isopropoxydes solides dans l'HMDS
liquide, et qu'il diminue la viscosité des mélanges liquides obtenus, ce qui
permet, d'une part, d'obtenir une nébulisation homogène du mélange et,
d'autre part, d'obtenir un mélange approprié pour être utilisé dans un
générateur d'aérosol, c'est-à-dire un mélange liquide de viscosité suffisamment
30 faible contenant le moins possible de composés solides non-dissous.

Un exemple de nanopoudre, notée nanopoudre B, obtenue par ce procédé de synthèse connu, est donné dans la dernière ligne du tableau de la figure 1. La nanopoudre obtenue étant essentiellement amorphe, la composition chimique est exprimée en pourcentages élémentaires en masse, ce qui correspond à l'analyse élémentaire. A partir de cette composition élémentaire, on détermine par calcul une composition chimique exprimée en terme de composés stoechiométriques équivalents, utilisée couramment dans le domaine des céramiques. Cette composition chimique exprimée en terme de composés stoechiométriques équivalents est utile dans la pratique pour effectuer des calculs et réaliser des comparaisons, mais à cette étape du procédé de fabrication de la céramique, elle ne reflète pas la réalité.

La liste des composés stoechiométriques équivalents est donnée dans la colonne de droite du tableau de la figure 1, et a été établie en supposant que tous les atomes d'Al et d'Y sont sous la forme Al_2O_3 et Y_2O_3 , que les atomes d'oxygène restants sont sous la forme SiO_2 , puis que tous les atomes d'azote N sont sous la forme Si_3N_4 , et que les atomes de Si restants sont sous la forme SiC ; les atomes de carbone libre C_{libre} en excès étant obtenus par différence entre la totalité des atomes de carbone et les atomes de carbone liés à Si dans SiC . On détermine ainsi les teneurs en ajouts de frittage Al_2O_3 et Y_2O_3 , ainsi que les teneurs en SiO_2 et en C_{libre} .

A l'image de cet exemple, les nanopoudres obtenues par les procédés de synthèse connus jusqu'ici présentent une forte teneur en oxygène, qui conduit à une teneur élevée en SiO_2 , et une forte teneur en carbone, qui conduit à une teneur en C_{libre} importante. Or, le carbone est un inhibiteur de densification de la nanopoudre lors du frittage et est une source de défauts, et donc de ruptures dans la céramique finale obtenue. De plus, le SiO_2 est nuisible aux propriétés mécaniques hautes températures de cette céramique.

En raison de leur composition, les nanopoudres synthétisées par les procédés connus présentent de très mauvaises propriétés de stabilité thermique (en moyenne 30% de perte de masse à $1\,500^\circ\text{C}$), et doivent subir nécessairement une étape de recuit avant frittage.

Le procédé de l'invention a pour but de synthétiser une nanopoudre multiéléments stable thermiquement et directement apte au frittage, c'est-à-dire une nanopoudre apte à atteindre rapidement une densité proche de la densité théorique de la céramique que l'on souhaite obtenir, sans que la nanopoudre ait dû subir avant frittage une étape de mélange avec des ajouts de frittage, comme ceci est fait classiquement à l'aide d'une barbotine ou une étape de recuit préalable.

Pour atteindre ce but, l'invention a pour objet un procédé de synthèse d'une nanopoudre multiéléments $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$ directement apte au frittage, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, comprenant les étapes suivantes :

- on réalise au moyen d'un générateur d'aérosol un aérosol comprenant au moins un précurseur métallique contenant au moins un desdits éléments métalliques, et de l'hexaméthylidisilazane $\text{Si}_2\text{C}_6\text{NH}_{19}$ (HMDS) utilisé comme source principale de Si et comme unique solvant dudit au moins un précurseur métallique,

- on ajoute à cet aérosol du silane SiH_4 ou son équivalent, sous forme gazeuse, de manière à former un mélange réactionnel, et

- on procède à une pyrolyse laser dudit mélange réactionnel.

On notera tout d'abord que la formule générique $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$ de la nanopoudre multiéléments n'est pas une formule stœchiométrique et que les lettres E, F, et G ont été choisies arbitrairement pour représenter plusieurs éléments métalliques possibles. Ces trois lettres ne sont donc pas des symboles d'élément chimique (contrairement aux lettres C, Si, O... qui sont les symboles du carbone, du silicium, de l'oxygène...).

Par ailleurs, dans l'ensemble du présent mémoire, les indices a, b ou c ont comme seul but d'indiquer la présence ou l'absence de l'élément métallique indicé. Ainsi, ces indices peuvent être soit nuls, soit non nuls et dans ce dernier cas ils sont égaux à 1. Toutefois, comme précisé, au moins un de ces indices doit être non nul. Lorsqu'un indice est nul, cela signifie que la nanopoudre ne contient pas l'élément indicé, et lorsqu'un indice est non nul

(égal à 1), cela signifie que la nanopoudre contient l'élément indicé. Ainsi, une nanopoudre multiéléments $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$, avec a non nul et b et c nuls, est une nanopoudre Si/C/N/E/O , qui contient l'élément métallique E , mais ne contient ni F , ni G .

5 Dans le procédé de l'invention on n'utilise pas d'isopropanol, contrairement au préjugé technique qui consistait à considérer l'isopropanol comme nécessaire à la bonne dissolution des précurseurs solides dans l'HMDS et à la diminution de la viscosité des mélanges liquides utilisés. En effet, l'HMDS est l'unique solvant utilisé pour dissoudre le ou les précurseurs
10 métalliques, qu'ils soient sous forme solide ou sous forme liquide, et contre toute attente, les synthèses de nanopoudres effectuées par les inventeurs en l'absence d'isopropanol ont montré que les éventuels précurseurs solides se dissolvent parfaitement dans l'HMDS et que la viscosité des solutions obtenues se révèle suffisamment faible pour que ces solutions puissent être utilisées
15 dans un générateur d'aérosol.

En outre, l'absence d'isopropanol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ présente l'avantage de limiter la teneur en oxygène et en carbone à l'intérieur de la nanopoudre synthétisée, de sorte que les teneurs en SiO_2 et en C_{libre} sont limitées. Cette nanopoudre a donc de par sa composition une bonne stabilité thermique, elle est par ailleurs
20 directement apte au frittage et peut se densifier rapidement.

D'autre part, l'ajout de silane SiH_4 , ou de son équivalent, comme source secondaire de silicium permet d'augmenter la teneur en Si dans la poudre, ce qui favorise la formation de SiC à partir des atomes de Si et des atomes de carbone en excès, et permet de limiter la teneur en C_{libre} .

25 De plus, les liaisons Si-H du silane, ou de son équivalent, sont susceptibles d'absorber efficacement la radiation du laser utilisé pour la pyrolyse laser, ce qui provoque l'échauffement du mélange réactionnel, et permet de procéder à la pyrolyse de ce mélange à des températures plus élevées qu'en présence d'HMDS sans silane. En conséquence, la décomposition
30 des précurseurs métalliques est meilleure, et l'ordre local des atomes à l'intérieur des grains de nanopoudre synthétisés s'en trouve amélioré. Une telle

structure ordonnée se traduit en particulier par une surface des grains moins sensible à la pollution par adsorption d'O₂ et de H₂O, ce qui contribue à diminuer la teneur en O dans la poudre.

Ainsi, un équivalent du Silane au sens de l'invention est un composé
5 comprenant du silicium et susceptible d'être utilisé pour augmenter les proportions de Si dans la poudre. En particulier, on peut citer comme composés équivalents du silane, les méthylsilanes de formule générale (CH₃)_{4-x}SiH_x, les chlorosilanes de formule générale Cl_{4-x}SiH_x, avec x=1, 2 ou 3, ou le disilane Si₂H₆.

10 Avantageusement, lesdits éléments métalliques E, F, et G sont choisis parmi les éléments métalliques suivants : aluminium (Al), yttrium (Y), magnésium (Mg), ytterbium (Yb), et lanthane (La). Ces éléments sont en effet de bons éléments d'ajout de frittage pour les céramiques composites du type Si₃N₄/SiC. Préférentiellement, on choisira Al et Y comme éléments métalliques
15 de frittage ou uniquement l'un de ces deux éléments.

On peut citer comme exemples de précurseurs métalliques pouvant être utilisés, seuls ou en combinaison, l'isopropoxyde d'aluminium C₉H₂₁O₃Al, l'isopropoxyde d'yttrium C₉H₂₁O₃Y, l'isopropoxyde d'ytterbium C₉H₂₁O₃Yb et le secbutoxyde d'aluminium C₁₂H₂₁O₃Al.

20 Selon un mode particulier de mise en œuvre du procédé de l'invention, on ajoute audit aérosol de l'ammoniac NH₃ ou son équivalent sous forme gazeuse. Cet ajout d'ammoniac permet de faire augmenter la teneur en azote dans la poudre. En jouant sur les ajouts d'ammoniac NH₃ et de silane SiH₄ pour former ledit mélange réactionnel, on peut faire varier les proportions
25 d'azote et de silicium dans la poudre, et par exemple ajuster la teneur en Si₃N₄ qui influe sur les propriétés mécaniques de la céramique finale.

Les équivalents de l'ammoniac au sens de l'invention sont des gaz comprenant de l'azote et susceptibles d'être utilisés pour augmenter les proportions d'azote dans la poudre. En particulier, on peut citer comme
30 composés équivalents de l'ammoniac, le diazote N₂, la méthylamine CH₃NH₂ ou le protoxyde d'azote N₂O.

L'invention a également pour objet une nanopoudre multiéléments Si/C/N/E_a/F_b/G_c/O, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, susceptible d'être obtenue par le procédé de synthèse de l'invention, caractérisée en ce que
5 chaque grain de nanopoudre contient tous les éléments Si, C, N, E_a, F_b, G_c et O, et en ce qu'elle présente une composition chimique exprimée en terme de composés stoechiométriques équivalents, déterminée par calcul à partir de l'analyse élémentaire, telle que la teneur en carbone libre C_{libre} est inférieure à 2 % en masse et la teneur en oxyde de silicium SiO₂ est inférieure à 10 % en
10 masse.

La caractéristique selon laquelle chaque grain de nanopoudre contient tous les éléments Si, C, N, E_a, F_b, G_c et O vient préciser clairement que la nanopoudre revendiquée est une véritable nanopoudre multiéléments. En effet, dans le domaine technique de l'invention, il arrive parfois que
15 l'expression « nanopoudre multiéléments X/Y/Z » soit utilisée abusivement pour décrire une poudre dont chaque grain ne comprend pas l'ensemble des éléments X, Y et Z. On notera d'ailleurs qu'à ce jour, de nombreuses nanopoudres synthétisées par des procédés connus ne sont pas des nanopoudres multiéléments au sens de l'invention. La bonne répartition des
20 divers éléments dans chaque grain, et en particulier la bonne répartition des éléments métalliques d'ajout de frittage (ces éléments sont E, F et G précités, étant rappelé que seuls un ou deux de ces éléments peuvent être présents, selon les valeurs des indices a, b et c, comme indiqué précédemment), permet d'obtenir une nanopoudre apte à être frittée directement et, par la suite, une
25 céramique présentant très peu de défauts de structure et donc de bonnes propriétés. En particulier, meilleure est la structure de la céramique (i.e. peu de défauts, et des grains fins de formes sphériques), meilleures sont ses propriétés de déformation plastique et plus il est facile de réaliser des pièces en céramique avec une bonne précision, tout en limitant l'étape d'usinage.

Avantageusement, lesdits éléments métalliques E, F, et G sont choisis parmi les éléments métalliques suivants : aluminium (Al), yttrium (Y), magnésium (Mg), ytterbium (Yb), et lanthane (La).

5 Avantageusement, l'indice c de G_c est nul, donc la nanopoudre ne contient que les deux éléments métalliques de frittage E et F. De plus, avantageusement, les éléments métalliques E et F sont respectivement de l'aluminium Al et de l'Yttrium Y. On obtient en effet avec ces seuls deux éléments de bons résultats (ces résultats sont donnés ci-après).

10 Avantageusement, la composition chimique de la nanopoudre exprimée en terme de composés stœchiométriques équivalents, déterminée par calcul à partir de la composition chimique élémentaire, est telle que la somme des teneurs en Al_2O_3 et Y_2O_3 est supérieure à 3 %. En effet, on constate qu'en deçà de cette valeur, la nanopoudre est plus difficile à fritter.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une nanopoudre multiéléments Si/C/N/ E_a / F_b / G_c /O selon l'invention pour la fabrication d'une céramique composite, et un procédé de fabrication d'une céramique composite dans lequel : on synthétise une nanopoudre multiéléments Si/C/N/ E_a / F_b / G_c /O directement apte au frittage selon le procédé de synthèse de l'invention ; et on fritte directement ladite nanopoudre.

20 On a constaté que la céramique composite Si_3N_4/SiC obtenue par le procédé précédemment mentionné se distinguait des céramiques connues à ce jour, en particulier par la taille nanométrique de ses grains. L'invention a donc également pour objet une céramique composite de type Si_3N_4/SiC , élaborée à partir d'une nanopoudre multiéléments Si/C/N/ E_a / F_b / G_c /O, E, F et G
25 représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul (i.e. égal à 1) et susceptible d'être obtenue par le procédé de fabrication défini ci-dessus, caractérisée par le fait que les grains qui la constituent sont de taille nanométrique, c'est à dire inférieure à 100 nanomètres.

30 La faible taille des grains peut permettre en particulier à la céramique Si_3N_4/SiC obtenue de présenter une bonne plasticité à haute température, ce

qui permet de fabriquer plus facilement (par exemple par formage à chaud) des pièces en céramique avec une bonne précision et de limiter l'étape d'usinage.

5 Avantageusement, la céramique composite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ objet de l'invention présente une densité égale à 100% de sa densité théorique. Une telle densité peut garantir, entre autre, les bonnes performances mécaniques de la céramique.

10 L'invention sera bien comprise et ses avantages apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit, d'un mode de mise en œuvre particulier du procédé de l'invention, d'un exemple de nanopoudre selon l'invention et d'un exemple d'utilisation de cette nanopoudre pour fabriquer une céramique composite. La description se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

15 - la figure 1 est un tableau dans lequel figurent la composition chimique élémentaire, et la composition chimique exprimée en terme de composés stoechiométriques équivalents, pour une nanopoudres obtenue par un procédé de synthèse connu (nanopoudre B), et une nanopoudre selon l'invention (nanopoudre A) ;

20 - la figure 2 est une vue en coupe d'un générateur d'aérosol liquide de type « pyrosol » ;

 - la figure 3 est une vue en coupe d'un réacteur à l'intérieur duquel un mélange réactionnel croise un laser CO_2 continu ;

25 - la figure 4 représente des profils de concentration (en pourcentages en masse) pour chaque élément de la nanopoudre, sur cent zones différentes d'un compact de nanopoudre selon l'invention ;

 - la figure 5 est un spectre EDS obtenu par spectrométrie dispersive en énergie, réalisé sur un grain de nanopoudre selon l'invention ; et

 - la figure 6 est une courbe de densification d'une nanopoudre selon l'invention.

30 En référence aux figures 2 et 3, on va maintenant décrire un exemple particulier de procédé de synthèse d'une nanopoudre Si/C/N/Al/Y/O . Cette

nanopoudre est synthétisée par pyrolyse laser d'un mélange réactionnel obtenu par pulvérisation ultrasonique d'un mélange liquide comprenant de l'HMDS (liquide) et deux précurseurs métalliques : du secbutoxyde d'aluminium $C_{12}H_{21}O_3Al$ (liquide) et de l'isopropoxyde d'yttrium $C_9H_{21}O_3Y$ (sel dissous dans l'HMDS). Dans le cas présent, le mélange liquide était composé de 73,5 % de HMDS, de 11,4 % de $C_{12}H_{21}O_3Al$ et de 15,1 % de $C_9H_{21}O_3Y$. Ce mélange a pu être pulvérisé au moyen d'un générateur d'aérosol de type « pyrosol » communément utilisé, et ce sans problème particulier.

On notera que d'autres types de générateurs d'aérosol peuvent être utilisés pour mettre en œuvre le procédé de synthèse de l'invention, comme par exemple un générateur de type injecteur.

Un générateur d'aérosol de type « pyrosol » est représenté figure 2. Il comprend une enceinte en verre 2 équipée à sa base d'un transducteur ultrasonore 4. Ce transducteur 4 est une pastille piézoélectrique en titanate de baryum de 40 mm de diamètre, dont la fréquence d'accord est d'environ 800 KHz. Il est alimenté par un générateur radiofréquence 6 délivrant une puissance de 100 W. Les oscillations électriques sont transformées par le transducteur 4 en vibrations mécaniques à l'origine d'ondes ultrasonores.

Le mélange liquide précité est introduit dans l'enceinte en verre 2, au niveau du transducteur 4, par le biais d'un tuyau 8. Les ondes ultrasonores émises par le transducteur 4 se propagent à travers le mélange liquide et induisent un phénomène de cavitation dans sa zone subsurfacique. L'explosion des cavités à la surface du mélange liquide conduit à la formation d'un épais brouillard de fines gouttelettes. L'aérosol liquide ainsi formé est ensuite entraîné par un gaz d'entraînement introduit dans l'enceinte 2 par un tuyau 10, vers un réacteur 12 en acier inoxydable représenté figure 3. Ce gaz d'entraînement comprend de l'ammoniac NH_3 , ce qui permet de favoriser la formation d'une nanopoudre riche en azote N.

De plus, du silane gazeux SiH_4 , formant une source secondaire de Si (la source principale étant l'HMDS), est mélangé aux gouttelettes d'aérosol liquide pour former un mélange réactionnel avant que l'aérosol n'atteigne la zone de

réaction située au centre du réacteur 12. Dans le réacteur 12 la pression est contrôlée, ainsi que l'atmosphère qui est de l'argon. Le mélange réactionnel est alors injecté selon la flèche E en partie inférieure du réacteur 12. Le flux de mélange réactionnel 13 croise un laser 11 infrarouge CO₂ émettant à 10,6 micromètres. L'interaction entre le laser et le mélange réactionnel donne naissance à une flamme 14. Les grains de nanopoudre 15 sont produits lors de l'interaction laser/mélange, puis transportés dans un flux gazeux d'argon selon la flèche S vers une chambre de collection munie d'un filtre. On récupère les grains de nanopoudre dans cette chambre.

On notera que pour mieux appréhender certaines étapes du procédé précédemment décrit, il peut être profitable de se référer à deux publications scientifiques qui traitent de la synthèse de nanopoudres par pyrolyse laser et qui ont pour références :

- R. DEZ, F. TÉNÉGAL, C. REYNAUD, M. MAYNE, X. ARMAND, N. HERLIN-BOIME, Laser synthesis of silicon carbonitride powders, structure and thermal stability, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 2969-2979 ; et

- M. CAUCHETIER, X. ARMAND, N. HERLIN, M. MAYNE, S. FUSIL, Si/C/N nanocomposite powders with Al (and Y) additives obtained by laser spray pyrolysis of organometallic compounds, *Journal of materials science*, 34 (1999) 1-8.

Une fois la nanopoudre récupérée, on a d'abord cherché à connaître les profils de concentration (en pourcentage en masse) pour chaque élément de la nanopoudre, sur cent zones différentes d'un compact de nanopoudre. Ces concentrations ont été mesurées au moyen d'une microsonde électronique ou microsonde de Castaing. Par ailleurs, un microscope électronique à balayage a permis de prendre des clichés de la nanopoudre.

Les profils de concentration sont représentés figure 4. On constate immédiatement que les éléments Al, Y et O sont bien présents partout au sein de la nanopoudre. On a pu noter que les pics de densité correspondaient à des grains de plus grande taille sur les photos de microscopie.

Ces résultats ont été vérifiés par spectrométrie à sélection en énergie ou *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS) à l'aide d'une nanosonde de 10 nm permettant d'analyser la nanopoudre grain par grain. Un des spectres EDS obtenus, réalisé sur un grain de nanopoudre, est représenté figure 5. Ce spectre confirme que tous les éléments Si, C, N, Y, Al et O sont présents au sein d'un même grain.

La figure 1 est un tableau dans lequel sont indiquées la composition chimique élémentaire et la composition chimique exprimée en terme de composés stoechiométriques équivalents, pour une nanopoudre A obtenue selon le procédé de l'invention précédemment décrit, et pour une nanopoudre B obtenue par un procédé connu. Les compositions chimiques sont données en pourcentages en masse.

Il ressort clairement de ce tableau que les teneurs en SiO_2 et en C_{libre} sont nettement inférieures dans la nanopoudre de l'invention. Ces faibles teneurs associées à la présence de tous les éléments, et en particulier les éléments d'ajout de frittage (Al, Y et O) sur chaque grain de poudre, ont pour première conséquence le fait que la nanopoudre obtenue présente une meilleure stabilité thermique que les nanopoudres (similaires à B) connues à ce jour. En effet, en mesurant cette stabilité par recuit sous atmosphère d'azote, on constate une perte de masse inférieure à 1 % à 1 500°C, tandis qu'avec les nanopoudres connues, la perte de masse à 1 500°C est au moins de 20 %. La deuxième conséquence de ces faibles teneurs en SiO_2 et en C_{libre} est que la nanopoudre de l'invention peut être frittée sans subir aucun traitement préliminaire.

La courbe de densification représentée figure 6, a été obtenue en préparant un échantillon de nanopoudre selon l'invention, en disposant cet échantillon dans un moule, et en le soumettant à un frittage par pressage uniaxial (ou frittage HP) sous 35 MPa, avec une rampe de montée en température de 20°C/min et un palier de 10 minutes à 1 750°C. Dans ces conditions, une densité égale à 100 % de la densité théorique de la céramique a été atteinte. On peut donc facilement et rapidement obtenir par frittage une

céramique composite du type $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ totalement dense à partir de la nanopoudre de l'invention.

5 Selon une variante de mise en œuvre du procédé de fabrication d'une céramique selon l'invention, le frittage de la nanopoudre peut être réalisé autrement que par pressage uni-axial : on peut par exemple utiliser les techniques bien connues de frittage par pressage isostatique à chaud ou frittage HIP (*Hot Isostatic Pressing*), ou de frittage par plasma d'arc ou frittage SPS (*Spark Plasma Sintering*).

10 Les bonnes propriétés physiques des céramiques du type $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ fabriquées à partir de la nanopoudre de l'invention, comme leur résistance élevée à la rupture, leur stabilité thermique, leur bonne tenue aux chocs thermiques et leur ténacité élevée, rendent ces céramiques particulièrement appropriées pour des applications industrielles mettant en jeu des contraintes thermiques et mécaniques. Ainsi, ces céramiques peuvent être utilisées dans la
15 réalisation d'un outil de coupe ou de roulements à bille. D'autre part, la faible densité de ces céramiques (sensiblement égale à 3,2) fait qu'elles peuvent également être utilisées dans la réalisation de pièces dans le domaine de l'automobile et de l'aérospatiale, comme les soupapes de moteur, les guides de soupape ou les pistons et rotors de turbocompresseur. Les avantages de
20 ces céramiques par rapport aux métaux sont leur meilleure résistance à l'usure, la réduction des forces de friction, leur faible coefficient d'expansion thermique, leur faible densité et la possibilité de les utiliser à des températures plus élevées.

Enfin, la capacité réfractaire de ces céramiques, leur résistance
25 thermique, et leur stabilité chimique vis-à-vis des métaux fondus leur permettent d'être utilisées pour des pièces de fonderie de l'aluminium, comme les tubes de coulée, les matrices de coulage et les rotors de pompe.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de synthèse d'une nanopoudre multiéléments
5 Si/C/N/E_a/F_b/G_d/O directement apte au frittage, E, F et G représentant trois
éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant
non nul, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on réalise au moyen d'un générateur d'aérosol un aérosol comprenant
au moins un précurseur métallique contenant au moins un desdits éléments
10 métalliques, et de l'hexaméthylidisilazane Si₂C₆NH₁₉ utilisé comme source
principale de Si et comme unique solvant dudit au moins un précurseur
métallique,

- on ajoute à cet aérosol du silane SiH₄ ou son équivalent, sous forme
gazeuse, de manière à former un mélange réactionnel, et

15 - on procède à une pyrolyse laser dudit mélange réactionnel.

2. Procédé de synthèse selon la revendication 1, caractérisé en ce
que lesdits éléments métalliques sont choisis parmi Al, Y, Mg, Yb, et La.

3. Procédé de synthèse selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en
ce qu'au moins un précurseur métallique comprend de l'isopropoxyde d'yttrium
20 C₉H₂₁O₃Y.

4. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1
à 3, caractérisé en ce qu'au moins un précurseur métallique comprend du
secbutoxyde d'aluminium C₁₂H₂₁O₃Al.

5. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1
25 à 4, caractérisé en ce qu'au moins un précurseur métallique comprend de
l'isopropoxyde d'aluminium C₉H₂₁O₃Al.

6. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications
précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute également audit aérosol de
l'ammoniac NH₃ ou son équivalent, sous forme gazeuse.

30 7. Nanopoudre multiéléments Si/C/N/E_a/F_b/G_d/O directement apte
au frittage, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts,

différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, obtenue par un procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

5 8. Nanopoudre multiéléments Si/C/N/E_a/F_b/G_c/O, susceptible d'être obtenue par un procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, caractérisée en ce que chaque grain de nanopoudre contient tous les éléments Si, C, N, E_a, F_b, G_c, et O, et en ce qu'elle présente une composition chimique exprimée en
10 terme de composés stoechiométriques équivalents, déterminée par calcul à partir de l'analyse élémentaire, telle que la teneur en carbone libre est inférieure à 2% en masse, et la teneur en SiO₂ est inférieure à 10% en masse.

9. Nanopoudre selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que les éléments métalliques E, F et G sont choisis parmi Al, Y, Mg, Yb, et La.

15 10. Nanopoudre selon la revendication 9, caractérisée en ce que les éléments métalliques E et F sont respectivement de l'aluminium Al et de l'Yttrium Y.

11. Nanopoudre selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce que l'indice c de G_c est nul, de sorte que la nanopoudre ne contient que les deux éléments métalliques E et F.

20 12. Nanopoudre selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que la composition chimique exprimée en terme de composés stoechiométriques équivalents, déterminée par calcul à partir de l'analyse élémentaire, est telle que la somme des teneurs en Al₂O₃ et Y₂O₃ est supérieure à 3%.

25 13. Procédé de fabrication d'une céramique composite, caractérisé en ce que : on synthétise une nanopoudre multiéléments Si/C/N/E_a/F_b/G_c/O directement apte au frittage, selon le procédé de synthèse de l'une quelconque des revendications 1 à 6 ; et on fritte directement ladite nanopoudre.

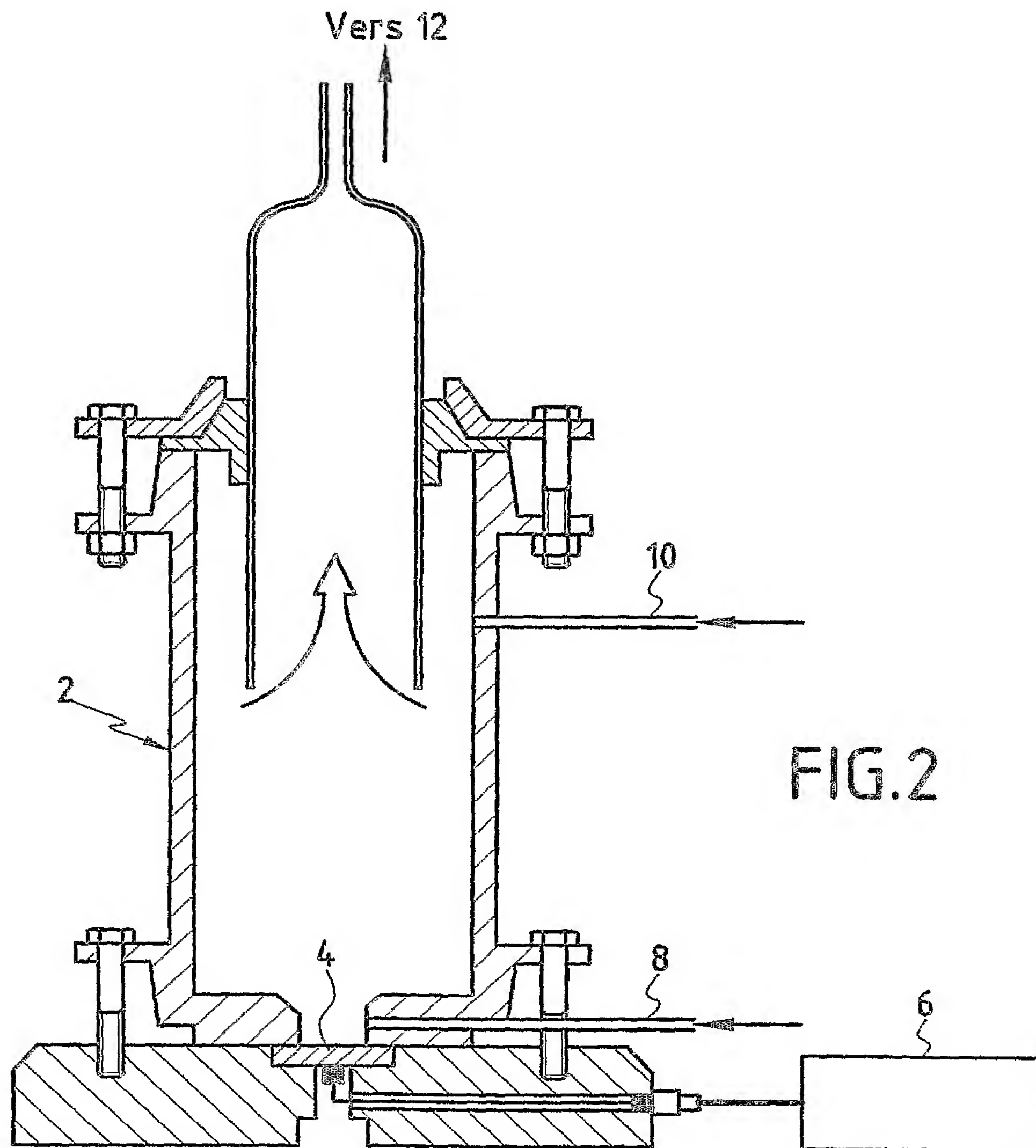
14. Utilisation d'une nanopoudre multiéléments $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$ selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 pour la fabrication d'une céramique composite.

5 15. Céramique composite de type $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ élaborée à partir d'une nanopoudre multiéléments $\text{Si/C/N/E}_a/\text{F}_b/\text{G}_c/\text{O}$, E, F et G représentant trois éléments métalliques distincts, différents de Si, et au moins a, b ou c étant non nul, susceptible d'être obtenue par le procédé de fabrication de la revendication 13 et caractérisée par le fait que les grains qui la constituent sont de taille inférieure à 100 nanomètres.

10 16. Céramique composite selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle présente une densité égale à 100% de sa densité théorique.

	Composition élémentaire (% masse)							Composition en terme de composés équivalents (% masse)					
	Y	Al	Si	C	N	O	H	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	SiC	SiO ₂	C _{libre}
Nanopoudre A	2.9	0.7	57.1	9.7	22.4	6.5	0.7	3.7	1.3	56.5	27.3	9.6	1.6
Nanopoudre B	1.4	1.6	42.5	32.5	10.8	11.2	-	1.8	3.0	27.2	25.6	17.6	24.8

FIG.1



2/3

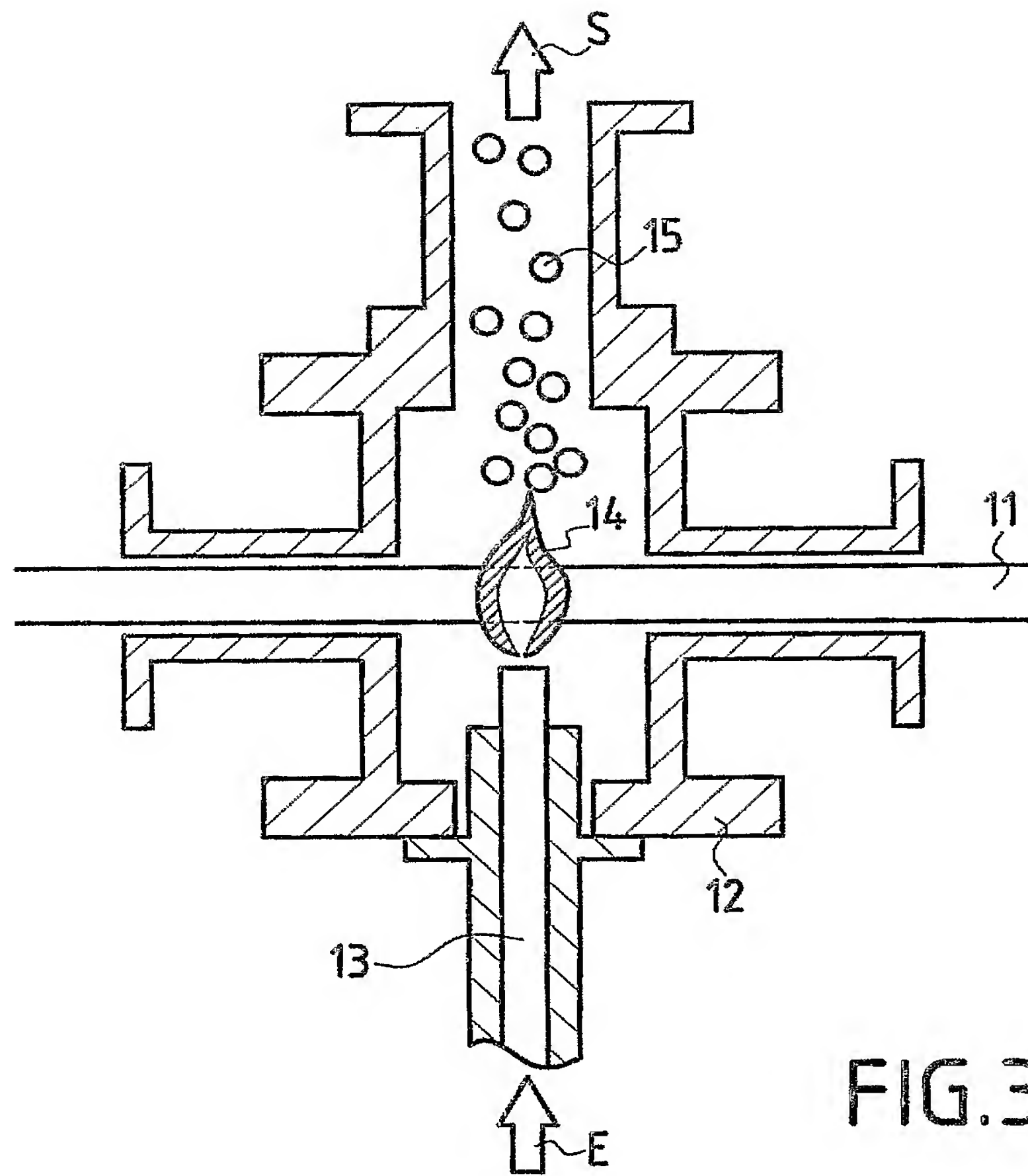


FIG. 3

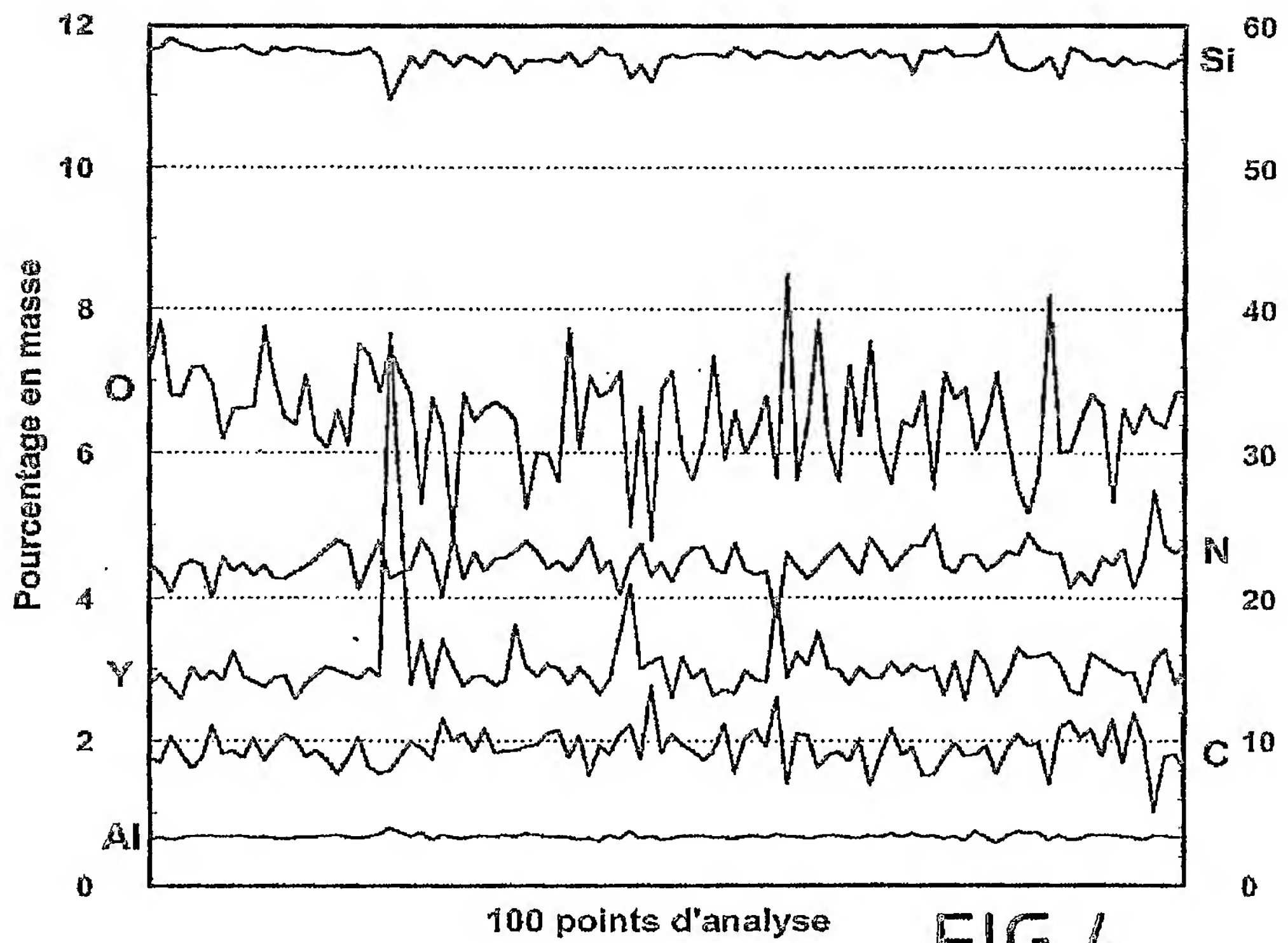
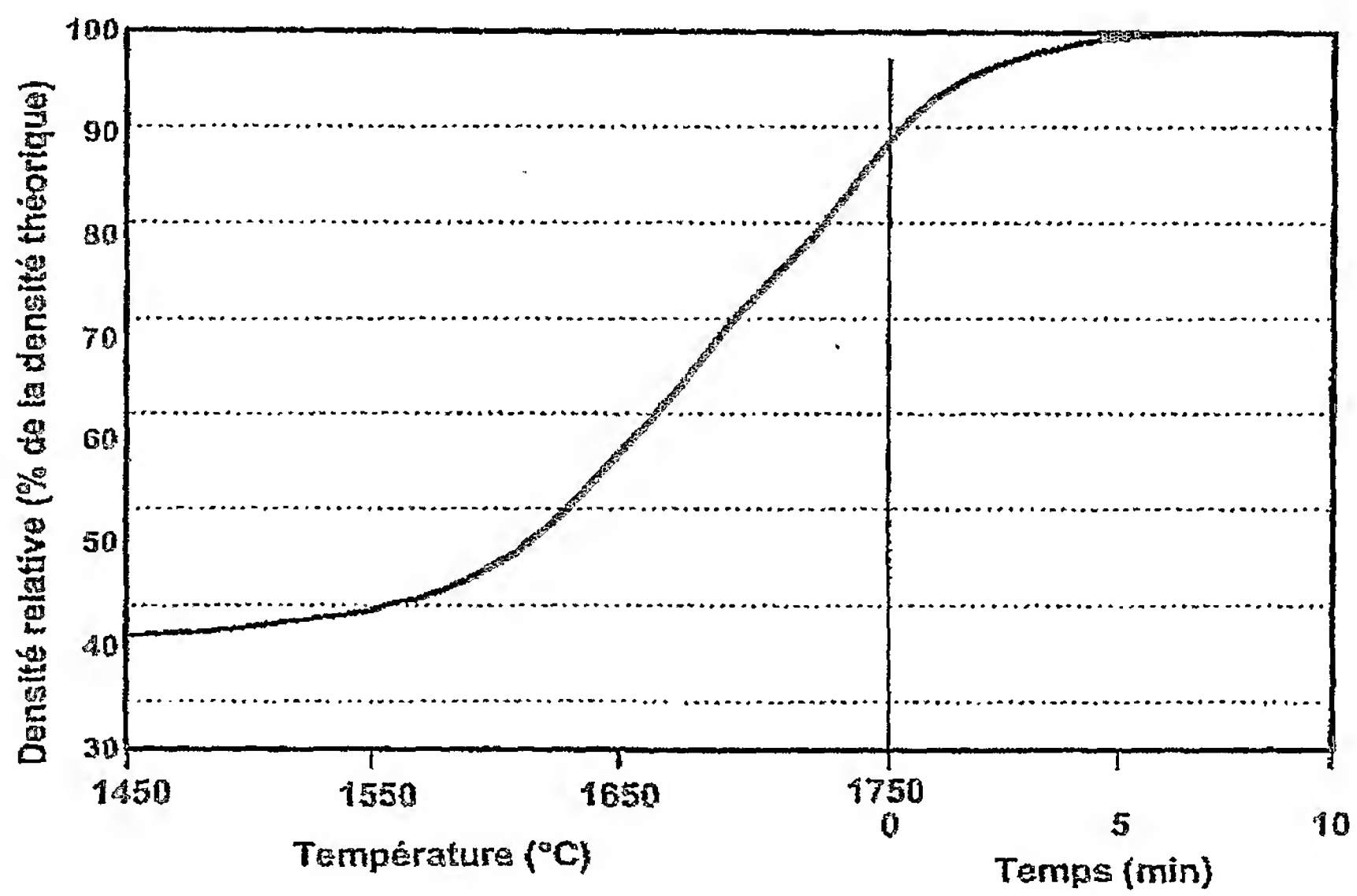
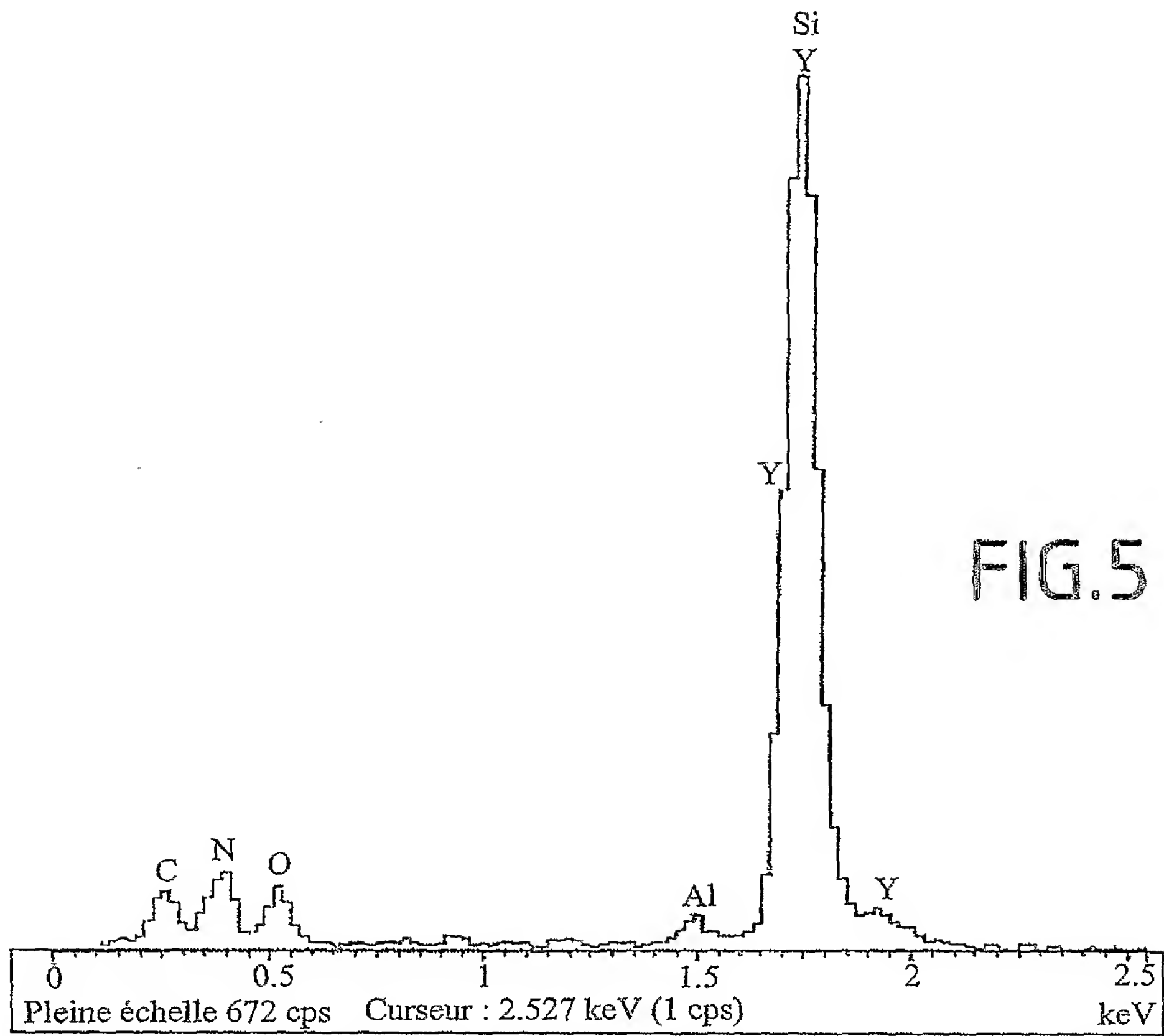


FIG. 4



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1./1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		1H257420/16.CHB
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0400898
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
Nanopoudre céramique apte au frittage et son procédé de synthèse		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	DEZ
	Prénoms	Romuald
Adresse	Rue	3, rue de Jonchery
	Code postal et ville	51 16 00 Suippes - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	HERLIN-BOIME
	Prénoms	Nathalie
Adresse	Rue	24, route de Montlhéry
	Code postal et ville	91 14 00 Orsay - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		CABINET BEAU DE LOMENIE Didier INTES CPI N° 98.0505 Paris, le 30 janvier 2004



